

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

51

Int. Cl.:

C 08 f, 29/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/02

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 105 427

Aktenzeichen: P 21 05 427.3

Anmeldetag: 5. Februar 1971

Offenlegungstag: 24. August 1972

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines
Metall-Kunststoff-Verbundschichtstoffs

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Müller, Dietrich, Dr. rer. nat., 2000 Hamburg

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt: Antrag auf Nichtnennung

DT 2 105 427

Dr. Dietrich M ü l l e r, 2000 Hamburg 52, Borchlingweg 43

Verfahren zur Herstellung eines Metall-Kunststoff-Verbund-
schichtstoffs.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Verbundschichtstoffs aus einer Kunststoffschicht und mindestens einer Metallschicht durch unmittelbare Schmelzverklebung der Kunststoffschicht mit der Metallschicht.

Derartige Verbundschichtstoffe, die insbesondere aus einer Kunststoff-Kernlage und zwei Metalldeckschichten, bestehen, gewinnen in der Technik wegen ihres geringen Gewichts und der trotzdem guten mechanischen und bei Verwendung geeigneter Metallschichten auch guten chemischen Eigenschaften zunehmend Bedeutung. Das gilt insbesondere für einen Verbundschichtstoff aus Aluminium, Polyäthylen und Aluminium mit einem Volumenverhältnis von Polyäthylen: Aluminium von 80 : 20 bis 60 : 40. Qualitätsbestimmend ist bei solchen Verbundstoffen u.a. die Haftfestigkeit der einzelnen Schichten aneinander, die die Einsatzmöglichkeit im Hinblick auf die bei scharfkantigen Biegungen oder beim Tiefziehen auftretenden Beanspruchungen maßgebend mitbestimmt und bei zu geringen Werten das Einsatzgebiet empfindlich einschränkt. Die Haftfestigkeit wird als Schälkraft beispielsweise in Anlehnung

D/adtt

- 2 -

209335/0946

an die US-Vorschrift ASTM D 903 - 49 in kp/cm gemessen.
Bekannter Verbundwerkstoff, bei denen die Metallschicht mit der Kunststoffschicht durch unmittelbare Schmelzverklebung verbunden ist, liegt die Schälkraft in der Größenordnung von 1 kp/cm , was für viele Anwendungszwecke zu wenig ist. Unter unmittelbarer Schmelzverklebung der Kunststoffschicht mit der Metallschicht wird in diesem Zusammenhang eine Verbindung verstanden, bei der die Oberfläche der Kunststoffschicht selbst ohne zusätzliche Klebstoffe zum Schmelzen gebracht wird und im Kontakt mit der Metallschicht erstarren gelassen wird. Der Kontakt wird dabei üblicherweise durch einen Preßdruck gefördert.

Wegen der verhältnismäßig geringen Schälfestigkeit, die auf die geschilderte Weise erreicht wird, besitzt die unmittelbare Schmelzverklebung des Kunststoffs mit der Metallschicht, insbesondere von Polyäthylen mit einer Metallschicht, beispielsweise Aluminium, für die Praxis keine Bedeutung. Stattdessen verwendet man für die Verbindung der Schichten verschiedene Kleber. In dem für die Praxis besonders interessanten Fall der Verbindung von Polyäthylen mit Aluminium werden beträchtliche Schälfestigkeiten durch Verwendung eines Terpolymerisats als Schmelzkleberfolie erreicht. Es liegt aber auf der Hand, daß ein solches Verfahren umständlicher und teurer als die unmittelbare Schmelzverklebung der Metallschicht mit der Kunststoffschicht ist.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gesetzt, ein Verfahren zur unmittelbaren Schmelzverklebung zu schaffen, das höhere Schälfestigkeit ergibt, als die bisher bekannten Verfahren zur unmittelbaren Schmelzverklebung.

Überraschenderweise wurde die Lösung dieses Problems darin gefunden, daß die zu verklebende Oberfläche der Kunststoffschicht vor der Verklebung einer oxydativen Behandlung unterworfen wird. Diese Maßnahme ist bei der Verwendung einer breiten Palette von Kunststoffen erfolgreich, insbesondere bei den technisch wichtigen Kunststoffen, und zwar erfahren Kunststoffe aus polaren und unpolaren, linearen und vernetzten Makromolekeln, ggf. auch in geschäumter Form, nach der oxydativen Behandlung eine wesentliche Erhöhung der Schälkraft. Eine weitere Steigerung wird bei Verwendung von Leichtmetallschichten, insbesondere Aluminiumschichten dann erzielt, wenn diese Schichten eloxiert sind. Als besonders wirksam haben sich Eloxalschichten bewährt, die in konventionellen Schwefelsäurebädern, jedoch bei etwa 25°C, hergestellt wurden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich für

1. Kunststoffe mit vorwiegend linearen Makromolekeln

- 1.1 unpolare bzw. wenig polare: Polyäthylen, Polypropylen, Polyisobutylen, Polystyrol,
- 1.2 polare: Polyacetal, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polycarbonat, Polyurethan, Polyamid, Polymethacrylat, Polyacrylat, Polyvinylpropionat, Polyvinylacetat, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylchlorid, Celluloseäther, Celluloseacetat und acetylbutyrat, Nitrocellulose

209835/0946

1.3 vernetzbare: Polychloropren, Buna,
Naturkautschuk, Nitrilkautschuk

1.4 Copolymere

2. Kunststoffe mit vernetzten Makromolekeln:
ungesättigte Polyester, ABS, Vulkanisierte
Natur- und Kunstkautschuke, isocyanatge-
härtete Kautschuke, Silikonkautschuke,
Epoxyharze, Phenoplaste, Aminoplaste, Thio-
plaste, Hartgummi, ionische Vernetzungen
und Copolymere

Als Oxydationsmittel kommen alle in der chemischen Praxis
verwendeten in Frage, insbesondere Chromate, Permanganate,
Bromate, Chlorate, Chlorite, Hypochlorite, Chlor, Salpeter-
säure, salpetrige Säure, Peroxyd, Ozon und metallische
Kationen hoher Wertigkeit, z.B. Fe III. Zum Beispiel kann
Polyäthylen in Natriumbichromat/Schwefelsäure, und zwar
im Konzentrationsbereich: 100 - 900 g/l H_2SO_4 : 10 bis 100 g/l
 $Na_2Cr_2O_7 \cdot 4 H_2O$ bei 5 bis 50 min. und 30 bis 90°C behandelt
werden. Es ergibt sich hierbei am fertigen Werkstoff eine
etwa um das Fünffache erhöhte Schälkraft.

Solche oxydativen Behandlungen von Polyolefinoberflächen
sind an sich bekannt zur Verbesserung der Benetzbarkeit und
Klebbbarkeit, allerdings ausschließlich in solchen Anwendungs-
fällen, in denen ein zusätzlicher Klebstoff verwendet wird
und in denen deshalb die behandelte Oberfläche während des
Klebvorgangs den festen Aggregatzustand beibehält. Dies ist
insofern einleuchtend, als die durch die Oxydationsbehandlung
erzielte molekulare Veränderung auf den Oberflächenbereich
beschränkt ist und damit gerechnet werden muß, daß die Lage
der von der Behandlung angegriffenen Moleküle sich in der

Solm izphas derart verändert, daß ihre Aktivität für den Klebevorgang verlorengeht, indem die außenliegenden, behandelten Moleküle sich mit den weiter innen befindlichen, unbehandelten Molekülen mischen oder sich mit ihren aktivierten Enden in eine solche Richtung drehen, in der diese Enden für die Adhäsion keine Wirkung mehr entfalten.

Überraschenderweise wurde aber durch die Erfindung festgestellt, daß die oxydativ vorbehandelte Oberfläche des Kunststoffs ihre Wirkung trotz der Schmelzung beibehält, wodurch die Schälkraft bei an sich unpolaren Kunststoffen vervielfacht, bei von Natur aus schon polaren Kunststoffen beträchtlich erhöht wird.

Dies gilt insbesondere dann, wenn die Schmelzwärme der zu schmelzenden Kunststoffoberfläche durch die mit ihr zu verbindenden Metallschicht zugeführt wird. Es mag sein, daß in diesem Fall die behandelte Oberfläche trotz des flüssigen Zustandes durch die mit ihr in Kontakt stehende, zu verklebende Metallfläche nicht nur makroskopisch sondern auch im Molekularbereich weitgehend fixiert wird, so daß die Molekularbewegung in der Schmelze, die die Wirksamkeit der vorbehandelten Oberfläche zunichte machen könnte, weitgehend unterbunden wird.

Die Wärmezufuhr durch die zu verklebenden Metallschichten kann auf verschiedene Weise realisiert werden. Beispielsweise können im diskontinuierlichen, v rzugsweise aber im kontinuierlichen V rfahren Bänder des Kunststoffs und des

209835/0946

Metalls nach Vorwärmung zusammengeführt und verpreßt werden, wobei die Vorwärmung b im Kunststoff auf einen Wert unterhalb und beim Metall auf inen Wert berhalb des Schmelzpunktes des Kunststoffs erfolgt und wobei die Metallschicht im Augenblick des Kontakts mit der Kunststoffschicht ihre fühbare Wärme an die Oberfläche der Kunststoffschicht mit Schmelzwirkung abgibt.

Bei einem anderen Verfahren, das ebenfalls kontinuierlich und diskontinuierlich durchgeführt werden kann, kann die im Preßkontakt mit der Kunststoffschicht befindliche Metallschicht durch Kontakterwärmung oder induktive Erwärmung bis zur Schmelzung der Kunststoffoberfläche erhitzt werden.

Naturgemäß wird man vornehmlich Thermoplasten für die Kunststoffschicht heranziehen, jedoch sind, wie sich aus der Aufstellung der geeigneten Werkstoffe ergibt, auch solche Duroplasten verwendbar, die sich (insbesondere unter Druck) bis zur Klebfähigkeit durch Erhitzen erweichen lassen.

Preßung und Kühlung schließen sich an bekannte Vorbilder an, bedürfen daher hier keiner Erläuterung.

Ein Ausführungsbeispiel einer Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnung beschrieben, die in einer Figur eine solche Anlage schematisch veranschaulicht.

- 7 -

209835/0946

In zwei Vorbehandlungslinien A und C werden zwei Aluminiumbänder jeweils einer Haspel 1 entnommen und durch ein Entfettungsbad 2, ein Waschbad 3, ein Eloxierbad 4, ein Waschbad 5 und eine Trockenstrecke 6 geführt, die jeweils auf die dem Kunststoffkern zugekehrte Oberfläche wirken. Über Umlenkrollen 7,8, werden sie dem Vorwärmofen 9 zugeführt.

In der Vorbehandlungslinie B wird das Kunststoffband einer Haspel 10 entnommen und durch ein Entfettungsbad 11, Waschbad 12, ein chemisches Sudbad 13 zur beidseitigen oxydativen Behandlung, ein Waschbad 14 und eine Trockenstrecke 15 geführt, wonach es gleichfalls in den Vorwärmofen 9 gelangt.

In der gemeinsamen BEhandlungslinie D wandern die drei Schichten zunächst durch den Vorwärmofen 9, in welchem sie auf die Preßtemperatur gebracht werden; in der Rollenpresse 16 werden sie kontinuierlich verpreßt, gegebenenfalls anschließend in nicht gezeichneter Weise gekühlt, falls diese zweckmäßig erscheint, und schließlich im fertigen Zustand auf die Haspel 17 aufgewickelt.

Folgende Beispiele veranschaulichen die erfindungsgemäß zu erzielende Erhöhung der Schälkraft:

1. Aluminiumblech 99,5%iger Reinheit; Stärke 0,25 mm; stahlkiesgestrahlt; Polyäthylenkernstärke 2,0 mm;

Aluminium und Polyäthylen mit Trichl rüthylen entfettet; Verpressung: 20 min. bei 230°C und 40 kp/cm²; gemessene Schälkraft: $K_g = 0,8$ kp/cm.

- 1a. Wie 1., jedoch Polyäthylen in $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}_2\text{SO}_4$ behandelt;
 $K_g = 4,0$ kp/cm.
2. Wie 1., jedoch Polyacetal; Preßtemperatur: 170°C;
Preßzeit: 8 min.
 $K_g = 6,0$ kp/cm.
- 2a. Wie 2., jedoch nach oxydativer Vorbehandlung nach 1a.;
 $K_g = 9,0$ kp/cm.
3. Wie 1., jedoch Äthylenpolymer mit polaren Carboxylgruppen in ionischer Versetzung;
 $K_g = 5,0$ kp/cm.
- 3a. Wie 3., jedoch nach oxydativer Vorbehandlung nach 1a.;
 $K_g = 7,0$ kp/cm.
4. Wie 2., jedoch Polyäthylen-Acryl Kopolymer
 $K_g = 6,6$ kp/cm.
- 4a. Wie 4., jedoch Aluminiumblech eloxiert;
 $K_g = 9,1$ kp/cm.
5. Wie 4., jedoch Preßdruck: 200 kp/cm²; Preßzeit: 10 sec;
 $K_g = 6,3$ kp/cm.
- 5a. Wie 5., jedoch Aluminiumblech eloxiert;
 $K_g = 9,4$ kp/cm.

Wie die Beispiele 5 und 5a zeigen, kann bei angemessenen erhöhtem Preßdruck die Preßzeit unter Beibehaltung hoher Haftung drastisch herabgesetzt werden, wodurch kontinuierliche Verfahren der unter Bezugnahme auf die Zeichnung erläuterten Art ermöglicht werden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines Verbundschichtstoffs aus einer Kunststoffschicht und mindestens einer Metallschicht durch unmittelbare Schmelzverklebung der Kunststoffschicht mit der Metallschicht, dadurch gekennzeichnet, daß die zu verklebende Oberfläche der Kunststoffschicht vorher in an sich bekannter Weise einer oxydativen Behandlung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für die Kunststoffschicht ein thermoplastischer Kunststoff verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß für die Kunststoffschicht ein unpolarer Kunststoff, insbesondere ein Polyolefin, verwendet wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 3, dadurch gekennzeichnet, daß die oxydative Behandlung mittels eines oder mehrerer der folgenden Oxydationsmittel durchgeführt wird: Chromate, Permanganate, Bromate, Chlorate, Chlorite, Hypochlorite, Chlor, Salpetersäure, salpetrige Säure, Peroxyd, Ozon und metallische Kationen hoher Wertigkeit.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß für die Metallschicht ein Leichtmetall, insbesondere Aluminium verwendet wird.

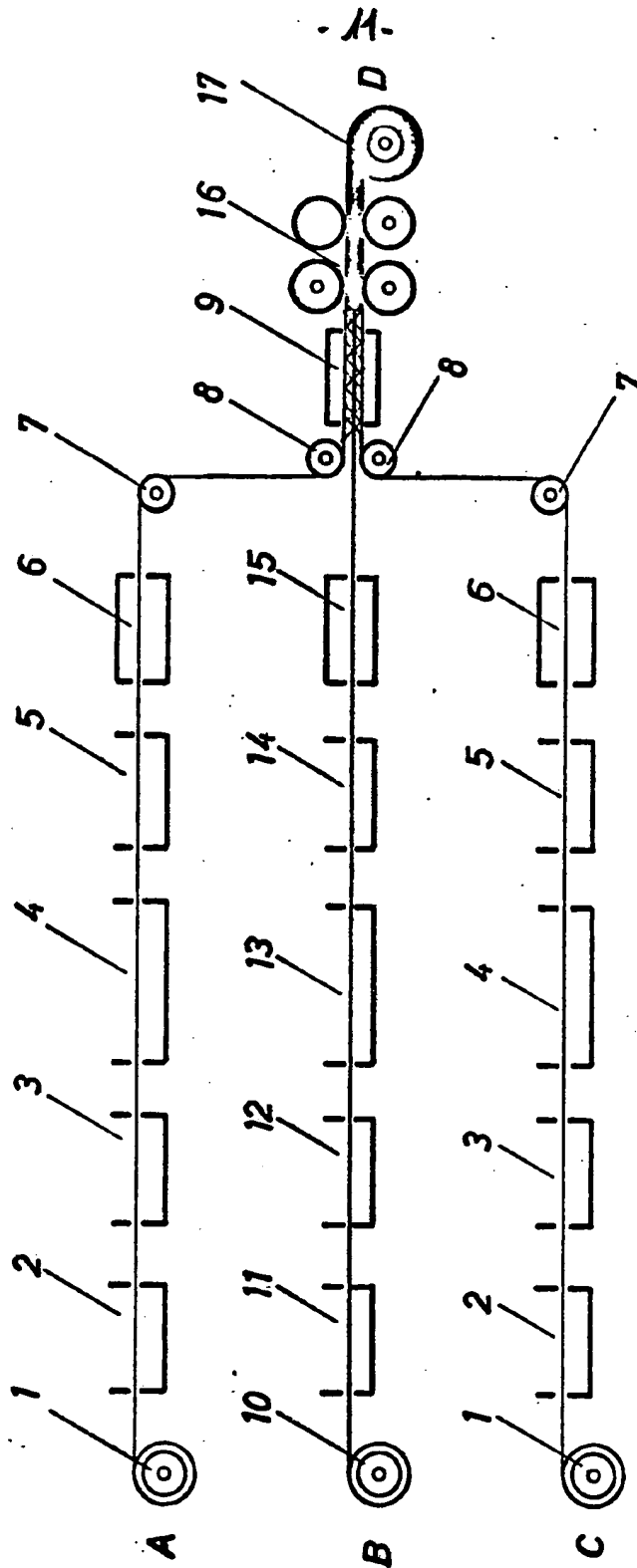
209835/0948

- 10 -

ORIGINAL INSPECTED

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Metallfläche eloxiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Eloxierung von Aluminium in einem konventionellen Schwefelsäurebad, jedoch bei Temperaturen über 20°C, vorzugsweise bei 25°C, durchgeführt wird.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Kunststoffschicht während des Kontakts mit der mit ihr zu verbindenden Metallschicht durch Wärmezufuhr durch diese Metallschicht geschmolzen und unter Beibehaltung des Kontakts erstarren gelassen wird.
9. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 - 8, gekennzeichnet durch zwei Einrichtungen zur Zuführung, Entfettung und Vorwärmung eines Kunststoffbandes, sowie eine Einrichtung zum Verpressen der drei Schichten zu einem Verbundwerkstoff.
10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Einrichtungen zur Behandlung der Metallbänder Eloxierbäder für Aluminium umfassen.

2105427



209835/0946

39 b 4 29-02 AT: 05.02.1971 OT: 24.08.1972

5505

DERWENT-ACC-NO: 1972-56647T

DERWENT-WEEK: 197236

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Plastic/metal laminates - high bond
strength by melt
plastic before bonding by oxidising treatment of the
bonding

PATENT-ASSIGNEE: MULLER D[MUL I]

PRIORITY-DATA: 1971DE-2105427 (February 5, 1971)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
DE 2105427 A			N/A
000	N/A		

INT-CL (IPC): C08F029/02

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2105427A

BASIC-ABSTRACT:

Laminates of plastics, pref. non-polar thermoplasts, esp.
polyolefins, with
metal, pref. light metals, esp. Al, obtained by directly
melt bonding the
plastic to the metal. The plastic is first treated with an
oxidising agent
before bonding, which increases the peel strength by a
factor of 5 compared
with non-oxidised plastic. No adhesive is required and the
metal is pref.
anodised before bonding.

TITLE-TERMS: PLASTIC METAL LAMINATE HIGH BOND STRENGTH MELT
BOND OXIDATION
TREAT PLASTIC BOND

DERWENT-CLASS: A35